

(12)

# PATENTCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 3033/84

(51) Int.Cl.<sup>4</sup> : C04B 14/02  
C09C 1/00, 1/24

(22) Anmeldetag: 25. 9.1984

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 2.1986

(45) Ausgabetag: 25. 9.1986

(56) Entgegenhaltungen:

DE-053221420 DE-052624790 DD-PS 57543 US-PS4204876  
CHEM.ABSTR. 98:203450T CHEM.ABST. 92:95698V  
"CHEMISCHE TECHNOLOGIE", WINNACKER/KÜCHLER, BD. 2, S.  
585

(73) Patentinhaber:

ALCHEM METALL-CHEMIE PRODUKTIONSGES.M.B.H.  
ALTENFELDEN, OBERÖSTERREICH (AT).

(72) Erfinder:

KNEIDINGER WALTER  
LEMBACH, OBERÖSTERREICH (AT).

FOOTPRINTS

(54) FARBPRÄPARATION, ENTHALTEND EINES ODER MEHRERE FARBGEBENDE ANORGANISCHE METALLOXIDE, FÜR DIE  
MASSENFÄRBUNG VON BAUSTOFFEN

AT 381 299 B

Die Erfindung bezieht sich auf eine Farbpräparation mit einem Gehalt an farbgebenden anorganischen Metalloxyden für die Massenfärbung von Baustoffen, wie Beton, Mörtel, Bitumenmassen u.dgl.

Das Durchfärben von Beton, Mörtel, Bitumen u.dgl. Baumaterialien ist eine Gestaltungsmöglichkeit, die immer mehr zunimmt. Gründe dafür finden sich im gesteigerten Umweltbewußtsein, welches die farbliche Anpassung an die Umgebung und den Schmuck von Bauflächen verlangt, weiters kommt Massenfärbung als Ordnungsmerkmal und Verkaufshilfe von an sich unbunten Massenbaustoffen vor allem dort in Frage, wo nachträglich oberflächliche Farbbehandlung aus Gründen mechanischer Beanspruchung (z.B. Gehwegplatten), aber auch aus Kostengründen (Gerüstung, Erhaltungsaufwand) ausscheidet.

Das Durchfärben von kalk-, zement-, kunstharz- oder bitumengebundenen, vorwiegend mit mineralischen Zuschlägen gefüllten Baustoffen mit anorganischen farbgebenden Metalloxyden, sowie auch Ruß, ist allgemein bekannt, wobei vorwiegend Metalloxyde in Pulverform verwendet werden. Weiters ist es bekannt, solche Metalloxyde und unter anderem auch den bei der Bauxitverarbeitung anfallenden Rotschlamm für die Färbung von gebrannten Baustoffen zu verwenden.

So wird z.B. in der DE-AS 2435234 vorgeschlagen, feuchten alkalischen Rotschlamm mit Oxalsäure als Viskositätsniedrigendes Mittel und weiteren an sich bekannten Verflüssigungsmitteln zu versetzen und zu einem Granulat sprühtrocknen. Diese Trockengranulate werden z.B. in der Keramikindustrie verwendet.

Für die Herstellung von Ziegeln ist es weiters durch die DE-OS 2150677 bekannt, filterfeuchten Rotschlamm vor der Vermischung mit Ton mit wasserbindenden anorganischen und/oder organischen Stoffen zu versetzen, das Ton-Rotschlammgemisch zu Ziegelrohlingen zu formen und diese schließlich zu Ziegeln zu brennen. Dabei kann der Rotschlamm beispielsweise im Gemisch mit Flugasche eingesetzt werden.

Die DE-OS 1571602 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Granulaten aus Rotschlamm als Zuschlagstoff für die Bauindustrie, welches darin besteht, daß dem feuchten Rotschlamm Tonmehl sowie Blähstoffe in Staubkorngröße zugegeben werden, so daß eine formbare Masse entsteht, die in Teilstücke, z.B. in Zylinder- oder Kugelform, gebracht werden kann, worauf die Teilstücke zu einem geblähten Tonkörper gebrannt werden.

Die DD-PS Nr.112584 ist ein Verfahren zur Herstellung von Werkstoffen mit glasartiger Phase, vorzugsweise für die Bauindustrie, unter Verwendung des bei der Tonerdeproduktion nach dem Bayer-Verfahren anfallenden Rotschlammes und von Siliziumdioxid zu entnehmen. Dieses Verfahren besteht darin, daß das gesamte Siliziumdioxid und/oder siliziumdioxidhaltige Materialien oder ein Ton davon in vollständig oder teilweise mechanisch aktivierter Form mit dem Rotschlamm gemischt, gegebenenfalls mit wässrigen Lösungen von Natriumhydroxyd und/oder mit Alkalihydroxyden und Alkalisalzen anorganischer Säuren, Erdalkalioxyden, Erdalkalihydroxyden und Erdalkalisalzen anorganischer Säuren, sowie deren Gemischen nacheinander vermischt bzw. sämtliche Komponenten von vornherein gemeinsam intensiv gemischt, diese Mischungen gegebenenfalls getrocknet und/oder zu Granulaten, Briketts, Pillen, Pellets, Formkörpern oder einer preßfähigen bzw. strangpreßfähigen Paste oder einer vergießbaren, versprühbaren oder verspritzbaren Schlempa aufgearbeitet und einer Temperaturbehandlung, vorzugsweise zwischen 600 und 1200°C ausgesetzt werden.

Ein Teil dieser bekannten Verfahren umfaßt die Herstellung eines feuchten körnigen Produktes als Zwischenstufe für die Verwendung bei der Ziegelherstellung, wobei aber in jedem Falle eine Brennstufe vorgesehen ist, um das feuchte körnige Produkt in ein gebranntes Produkt oder, im Gemisch mit den Ziegelrohstoffen, in den gebrannten Ziegel überzuführen.

Die Erfindung bezweckt die Durchfärbung von Baumaterialien, wie Beton, Mörtel, Bitumen u.dgl., mittels einer Farbpräparation, die anorganische farbgebende Metalloxyde enthält.

Der bekannte Einsatz von trockenen Oxydpulvern zum Durchfärben von Baumaterialien der vorgenannten Art setzt aufwendige Produktionsverfahren voraus, da die fast durchwegs in Suspension bzw. als Filterkuchen anfallenden Oxyde getrocknet werden müssen; sie agglomerieren dabei und sind nur mit sehr aufwendigen Mahlverfahren tatsächlich wieder auf Primärkorngröße aufzulösen. Ein wesentlicher Anteil des Produktionsverfahrens entfällt auf diesen Teil der Oxyderzeugung.

90006138-110204

Beim Einsatz von flüssigen Farbpräparationen bzw. Schlämmen entsteht das Problem aufwendiger verlorener Transportgebäude oder eines Leergebinderücktransportes sowie des Transportes von großen Mengen Wasser vom Oxydpigmenthersteller zum Verwender.

Werden die Oxyde auf eine Restfeuchte von unter 5% getrocknet und nicht fein gemahlen, sondern nur granuliert, bilden sich, abhängig von den wasserlöslichen Verunreinigungen und der Primärkorngröße und -form, hart Agglomerate, welche auf Kosten der Ergiebigkeit im Betonmischprozeß oder durch einfache Aufschlammung nicht ausreichend aufgelöst werden.

Ziel der Erfindung ist die Schaffung einer Farbpräparation, bei deren Verwendung keine Staub- oder Schmutzbelästigung auftritt und welche die Nachteile der bisher bekannten flüssigen bis pastenförmigen Produkte und der trockenen pulverförmigen Produkte bei der Durchfärbung von Baumaterialien der vorgenannten Art vermeidet.

Demnach betrifft die Erfindung eine Farbpräparation, enthaltend eines oder mehrere farbgebende anorganische Metalloxyde, für die Massenfärbung von Baustoffen, wie Beton, Mörtel, Bitumenmassen u.dgl., welche dadurch gekennzeichnet ist, daß sie aus einem schüttfähigen Feuchtgranulat aus den genannten Metalloxyden mit einem Wassergehalt von 5 bis 50 Massen-%, bezogen auf das Granulat, besteht.

Die Farbpräparation kann vorzugsweise hergestellt werden, indem man eine wässrige Aufschlammung wenigstens eines farbgebenden anorganischen Metalloxyds zu einer Masse mit pastenförmiger Konsistenz mit einem Wassergehalt von 5 bis 50 Massen-% entwässert und/oder durch Vermischen mit trockenem Metalloxydpulver und/oder Pulvern von inerten Materialien auf einen solchen Wassergehalt bringt, die Masse granuliert und das erhaltene Granulat gegebenenfalls mit trockenen Pulvern der vorgenannten Art und/oder mit Pulvern von Substanzen, die bei Berührung mit Wasser härten, bestreut.

Offensichtlich auf Grund einer Strukturviskosität der feuchten Massen von Metalloxyden haben sich dort, wo mit möglichst geringen Zugaben an Trennmittel, d.s. die vorgenannten, das feuchten Metalloxydmasse zuzusetzenden Trockenpulver, das Auslangen gefunden werden soll, Granuliertverfahren als besonders vorteilhaft erwiesen, welche weitgehend auf Druck- und Scherwirkung verzichten und bei denen die Partikelform durch Schneid- oder Schälwirkung ohne Materialverformung erzielt wird. Die geforderte Strukturfestigkeit und damit Schütt- und Rieselfähigkeit des Granulats kann unter dieser Voraussetzung bei gleicher Granulatfeuchte mit geringerer Pulverzugabe erhalten werden. Es ist offensichtlich, daß auch die Verarbeitungstemperatur die Strukturviskosität beeinflußt.

Mit den erfindungsgemäßen Farbpräparationen kann man die gewünschten Farbeffekte in den eingangs genannten Baumaterialien (Beton, Mörtel, Bitumen u.dgl.) durch Mischen ein- oder verschiedenfarbiger Granulate erzielen, wobei das Trennmittel vorteilhaft ebenfalls als Farbspender einbezogen werden kann.

Vorzugsweise liegt die Teilchengröße der Granulatteilchen der erfindungsgemäßen Farbpräparation im Bereich zwischen 1 und 10 mm, da größere Granulatkörnungen unverhältnismäßig lange Mischzeiten bei der Aufschlammung im Betonmischer oder Zementleimbereiter voraussetzen, kleinere Körnungen den Trennmittelbedarf erhöhen und durch das Trennmittel auch zu stark abgetrocknet werden können, was wieder zu schlecht zerteilbaren Pigmentaggregaten auf Kosten der Ergiebigkeit führt.

Bei pulverförmigen Trennmitteln haben sich solche als vorteilhaft herausgestellt, deren Primärkorngröße über der Kornfeinheit im Feuchtgranulat liegt.

Die für die erfindungsgemäßen Farbpräparationen verwendeten Metalloxyde können solche sein, welche auch in der Mal- und Anstrichtechnik eingesetzt werden. Die Farbpräparation kann das Metalloxyd oder die Metalloxyde allein oder im Gemisch mit Streckmitteln, Verunreinigungen, wie sie insbesondere bei Oxyden, die als industrielle Nebenprodukte anfallen, vorhanden sind, enthalten..

Auf Grund ihrer Billigkeit, Farbechtheit und Witterungsbeständigkeit ist die Verwendung von Eisenoxyden, gegebenenfalls im Gemisch mit andern farbgebenden anorganischen Metalloxyden, von besonderem Vorteil. Andere Farboxyde werden vor allem in solchen Farbpräparationen eingesetzt, wo das Farbspektrum der Eisenoxyde den Farbwunsch nicht abdeckt. Auch die Verwendung

von Ruß als zusätzl. Pigment ist möglich und kann im isch mit den Eisenoxydpigmenten Farbpräparationen ergeben, die zu interessanten Farbeffekten führen.

Bei der fakultativen Maßnahme des Bestreuens des erhaltenen Granulats mit trockenen Pulvern können auch solche Pulver eingesetzt werden, die bei Berührung mit Wasser härten. Ein Beispiel eines solchen Pulvers ist gebrannter Gips, der bei Berührung mit der feuchten Granulatoberfläche erhärtet und die Strukturfestigkeit des Granulats erhöht.

Eine andere Möglichkeit, die Festigkeit des Granulats zu erhöhen, besteht darin, es mit Lösungen von Wasserglas oder Kunstharz zu bestreuen.

Die im Feuchtgranulat verwendeten Metalloxyde können synthetische Produkte, Naturprodukte oder das Oxyd enthaltende industrielle Neben- oder Abfallprodukte sein. Ein solches Abfallprodukt mit farbgebenden Eigenschaften ist beispielsweise der Rotschlamm, ein tonhaltiges, bei der Tonerdeproduktion anfallendes Material. Der Wassergehalt des Rotschlammes differiert mit der Haldenfeuchte und liegt gewöhnlich zwischen 25 und 45%. In diesem Zustand kann das Produkt im Farbeinsatz nicht manipuliert und dosiert werden, da es, besonders unter Stapelgewicht, zu einem Klutz verklumpt und somit die zur Dosierung und gleichmäßigen Einarbeitung notwendige Schütt- und Rieselfähigkeit nicht besitzt. Im Falle einer Trocknung bilden sich offensichtlich auf Grund der aus der Lösung trocknenden Carbonate harte Agglomerate, welche eine Auflösung in Primärkorngröße auf Kosten der spezifischen Oberfläche und damit der Ergiebigkeit mit wirtschaftlichen Mitteln kaum mehr zulassen; andererseits läßt sich mit Rotschlamm als Farbstoffbasis mit Zusatz anderer pulverförmiger Farbkomponenten bzw. -pigmente ein breites Farbspektrum vom orangen Gelb über Ocker und Rot bis Dunkelbraun erreichen.

Das in der vorgenannten Weise auf einen Wassergehalt von 5 bis 50 Masse-% gebrachte organische Metalloxyd wird vorzugsweise als Granulat in Würstchen-, Tabletten-, Pellet-, Knollen- oder Schuppenform oder einer ähnlichen andern Form verwendet. Das gegebenenfalls auf das Granulat aufgestreute Pulver fungiert als Trennmittel der Granulatteilchen untereinander und erhöht den Trockengehalt zumindest an der Oberfläche des Granulats, abhängig von der Granulatform und von den physikalischen Eigenschaften des Metalloxyds und des Trennmittels, so weit, daß das Pulvergranulatgemenge auch in Großbehältern oder unter Stapeldruck rieselfähig bzw. schüttfähig bleibt.

Eine derartige Farbpräparation hat den Vorteil, daß nur ein Bruchteil des Pigments getrocknet und gemahlen werden muß. Der Transportaufwand für den Restwassergehalt ist bedeutend geringer als bei flüssigen Präparationen und es genügen einfache feuchtigkeitsfeste Verpackungen (Plastiksäcke, Textilcontainer) für den Versand und die Lagerung des Produktes. Da Farbpräparationen sich in dieser Form bedeutend einfacher bis auf Primärkorngröße wieder auflösen lassen als die einen normalen Mahlvorgang überstandenen Agglomerate von getrocknetem Pigment, kann am Ort des Verbrauchs das Granulat mit einfachen Rührwerkzeugen bedeutend besser aufgeschlämmt werden. Dies zeigt sich daran, daß Suspensionen, aus ungetrockneten Pigmenten angerührt, viel weniger zum Absetzen neigen als Suspensionen aus demselben, aber getrockneten und gemahlenen Pigment.

Es hat sich gezeigt, daß auch das Zuschlagmaterial einer Baustoffmischung so gute Dispersiereigenschaften aufweist, daß die erfindungsgemäß verwendete granulatförmige Farbstoffpräparation in Lieferform der Mischung zugesetzt werden kann und mit guten Ergebnissen eingearbeitet wird. Dieses Auflösen des Granulats wird durch bereits eingearbeitete Zusätze, wie Dispergiemittel, Porenbildner, Verflüssiger u.dgl., unterstützt.

Die Verwendung der schüttfähigen Feuchtgranulate ist auch bei wasserunverträglichen Bindemitteln dann möglich, wenn sie dem Zuschlagmaterial zugemischt wird, welches, etwa bei Bitumenmischungen, vor der Bindemittelzugabe erhitzt und intensiv gemischt wird. Das Wasser der Präparation wird dann zeitgerecht weggetrocknet und das Granulatkorn wie in einer Mühle durch das Zuschlagmaterial gemahlen. Ein in diesem Zusammenhang weiteres mögliches Verwendungsgebiet der Farbpräparationen liegt bei Schwefelbeton.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1: In einer Schneidmühle mit horizontal rotierendem Teller einer Stärke von 0,5 mm und einer Schneidlochung von 6 mm Durchmesser und 25 mm Teilung wird Rotschlamm mit 30%

90006135-110201

Wassergehalt aufgebracht. Das Material läuft gegen eine Stauvorrichtung und wird ohne Preßdruck durch die Schneidvorrichtung zu Würstchen von halbkreis- bis sichelförmigem Querschnitt geformt. Unter dem Schneidmesser wird getrocknetes gemahlenes gelbstichiges Eisenoxydrot in einer Menge von 20% auf das Feuchtgranulat durch Einstreuen untergemischt. Die so entstandene Farbpräparation wird dem Betonmischgut vor der Wassergabe mit 3 bis 10%, bezogen auf das Zementgewicht, zugesetzt. Man erhält einen Beton von Tonziegelfarbe.

Beispiel 2: Wie in Beispiel 1 beschrieben wird unter dem Schneidmesser 98%iges pulverförmiges Eisenoxydrot aus dem Anfall in sogenannten "Ruthner-Anlagen" zur Salzregenerierung in den Bandbeizen von Stahlwerken eingemischt. Das Gemenge wird sodann auf einem Sieb mit 2 mm Lochung abgesiebt. Es verbleiben etwa 10% des Pulvers als Trennmittel an den Granulatwürstchen, der Rest kann neuerlich eingesetzt werden. Die Farbstoffpräparation ergibt im Betonmischer bei einer Dosierungshöhe ab 0,5% hellbeige bis tonfarbene Betonprodukte.

Beispiel 3: Die Farbstoffpräparation gemäß Beispiel 2 wird dem Zuschlagmaterial einer Bitumenmischung in der Heiztrommel als ganzer oder teilweiser Ersatz des Füllers (5 bis 20% auf Gesamtmenge) zugesetzt. Man erhält einen braunen bis rotbraunen Bitumenbelag.

Beispiel 4: Der Filterkuchen eines Eisenoxydgelbpigments mit ausgeprägter Nadelstruktur und einem Wassergehalt von 60% wird wie in Beispiel 1 granuliert, jedoch unter Zumischung von 20 Masse-% gebranntem schnellbindendem Gips. Das Gemenge wird auf einem Förderband in Einlagen-Stärke so lange transportiert, bis der Gips weitgehend abgebunden hat. Die Farbpräparation wird in den in Beispiel 1 angewendeten Mengen dem Betonmischer zugesetzt. Man erhält gelbe Betonprodukte.

Beispiel 5: Eisenoxydgelbpigmentfilterkuchen enthaltend ein Dispergierhilfsmittel wird auf 20% Wassergehalt getrocknet und anschließend granuliert. Man erhält gelbgefärbte Betonprodukte.

Beispiel 6: Durch eine Röhrenfilterpresse auf 15% Wassergehalt entwässerter Filterschlamm aus der Naßentstaubung von LD-Staubwerken (Konvertern) enthaltend zirka 75%  $Fe_2O_3$  wird durch eine Hammermühle gemahlen. Man erhält ein feuchtes schüttfähiges sandförmiges Granulat mit braunem Farbeffekt in Beton.

#### PATENTANSPRUCH:

Farbpräparation, enthaltend eines oder mehrere farbgebende anorganische Metalloxyde, für die Massenfärbung von Baustoffen, wie Beton, Mörtel, Bitumenmassen, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einem schüttfähigen Feuchtgranulat aus den genannten Metalloxyden mit einem Wassergehalt von 5 bis 50 Massen-%, bezogen auf das Granulat, besteht.

## Translation

## Description

The present invention describes a color preparation comprising coloring inorganic metal oxides for the mass coloring of construction materials like concrete, mortar, asphalt etc.

Mass coloring of concrete, mortar, asphalt and comparable building materials has become a designer tool, that continuously increases in its importance. One of the reasons is found in the increasingly significant consciousness for the environment, that requests an adaptation of construction surfaces to its environment by color and decoration. Mass coloring furthermore may also be used as a marker but may also further sales of usually uncolored bulk construction materials, where mechanical use (for paving stones and slabs) but also cost (scaffolding, maintenance) will prohibit any surface treatment for coloring after installation.

Coloring of construction materials -bound by lime, cement, resins or asphalt and mainly loaded with mineral fillers- with inorganic coloring oxides and also with carbon black is present state of the art, whereby metal oxides are mainly used in powder form. It is also known in the art, to use these metal oxides but also the Red Sludge, a byproduct from the transformation of bauxite, to color fired construction materials.

German patent DE-AS 2 435 234 proposes to mix moist alkaline Red Sludge with oxalic acid as a viscosity diminisher and with other known liquefiers, and thereafter to granulate these materials by spray drying. These dry granules find use e.g. in the ceramic industry.

The first publication of the German patent application, DE-OS 2 150 677 teaches to produce bricks and tiles by mixing Red Sludge filter cake with water binding inorganic and /or organic substances, by mixing the same with clay, by moulding the bricks and tiles from this mixture and to harden the formed bodies by firing. The Red Sludge may hereby be used together with fly ash.

90006133-110201

The first publication of the German patent application DE-OS 1 571 602 describes a process to produce granules from Red Sludge to be used as additive for the construction industry. According to this process Red Sludge in its moist form is mixed with clay powder and expansion providers in powder form, to yield a mouldable mass which may be formed into cylinders or spheres that thereafter are fired into blown up clay bodies.

The East German Patent DDR-PS 112 584 describes a process for the manufacture of materials with a glass like phase, preferably for the construction industry, that uses the Red Sludge produced as a waste during production of Bauxite according to the Bayer process and  $\text{SiO}_2$ . This process comprises mixing all  $\text{SiO}_2$  and /or all materials containing the  $\text{SiO}_2$  or parts thereof, all of which or part thereof may be mechanically activated, with the Red Sludge, potentially together with aqueous solutions of Sodium hydroxide, and / or Alkali hydroxides and Alkali salts of inorganic acids, of oxides of Earth-alkali metals, their hydroxides and salts of inorganic acids, as well as mixtures thereof, either by mixing the components one after the other or by mixing the components all together intensely. Thereafter this mixture may potentially be dried and /or transformed into granules, briquettes, pills, pellets, other formed bodies or into a mass that may be pressure moulded or into a paste suitable for extrusion or made into a fluid slurry that may be atomized or sprayed, these mixtures being exposed to a heat treatment, preferably between  $600^\circ$  and  $1000^\circ \text{C}$ .

Part of these processes in the known art deal with the production of a moist granular product as an intermediate for use in tile production; they all comprise firing the product to transform the moist granular product into a fired product or, in mixture with the raw materials for tile production to transform these into fired tiles.

It is the objective of this invention to provide a process for the mass coloring of construction materials, like concrete, mortar, Asphalt etc by means of a color preparation containing inorganic coloring metal oxides.

102077-130006

The known use of dry oxide powders for coloring of the aforementioned construction materials demands expensive production processes, since most of the oxides are produced in form of their suspensions or filter cakes and need to be dried; at that occasion they agglomerate and can be refined to their primary particle size but by very expensive grinding methods. This portion of the oxide production represents a very significant part of the overall production process.

When using liquid pigment preparations or slurries, the problems shows in the expensive used and lost slurry transport containers, the transport of multiple use containers back to the slurry producer and the transport of big amounts of water from the producer of the oxide pigments to its user.

Drying the oxides down to a residual moisture of less than 5% without intense milling but through granulation, will result in the formation of solid agglomerates, depending upon the water soluble impurities, the primary particle size and -shape; these will not sufficiently dissolve in the concrete mixing process or during formation of a simple slurry and will negatively impact its yield.

It is the objective of the present invention to create a pigment preparation, which upon its use will neither generate dust nor dirt and that will avoid the disadvantages of the up to now known products when used in form of their liquids or pastes and /or dry powders for mass coloring of construction materials.

Therefore the invention comprises a pigment preparation containing one or more coloring inorganic metal oxides for the mass coloring of construction materials like concrete, mortar, asphalt etc. This preparation is characterized by comprising moist granules that flow freely and may be poured that contain said metal oxides and having a moisture content between 5 to 50 weight % per granular mass.

This color preparation is preferably produced by dehydrating an aqueous suspension of minimum one coloring inorganic metal oxide into a mass with a paste like consistency and a water content between 5 to 50 weight % and/or by obtaining said moisture content by mixing with said slurry dry metal oxide powder and /or powders of inert materials, by granulating said mass and potentially coat said granules with dry powders as mentioned or with powders of substances that will harden when in contact with moisture.

90006138-110201



Obviously because of a structural viscosity of the moist metal oxide mass, and there where a durable separation of the granules must be obtained with a minimum of separating agent, which are the aforementioned powders for drying added to the moist metal oxide masses, granulation procedures have shown to be advantageous, that renounce the application of pressure and shear, and that form the granules by cutting and /or peeling methods without moulding the materials to be granulated. The required structural strength of the granules, which means its ability to be poured and its property of flow may be obtained with less addition of the mentioned powders at equal granular humidity. Obviously the transformation temperature will also influence the structural viscosity.

Using the color preparations according to the invention will result in obtaining the desired color effects in the aforementioned construction materials ( concrete, mortar, asphalt etc.) by mixing these with granules of one or more colors; it is of advantage to also use the separation agent as a color donor.

Particle size of the granules is preferably between 1 to 10 mm, since bigger granules ask for significantly longer mixing time during the concrete mixing process or the preparation of the cement slurry. Smaller granules increase use of the separation agent and may dry out more easily due to the separation agent, an effect that leads to pigment aggregates more difficult to be dispersed and requesting higher pigment use.

From the separating agents those have proven to be advantageous who have primary grain of a size bigger than the fineness of the grain in the moist granule.

The metal oxides used in color preparations according to the invention may be those that are also used in paint and painting technology. The color preparation may contain the metal oxide or the metal oxides alone or in combination with extenders and impurities that are contained especially in oxides that are produced as industrial byproducts. Use of iron oxides presents a special advantage, possibly as a mixture with other color providing inorganic metal oxides because of their low price, color fastness and resistance to weather.

90006133-110201

Other color yielding oxides are used mainly in color preparations where the color spectrum of the various iron oxides does not yield the requested color. It is also possible to use carbon black as an additional pigment which together with the use of iron oxide pigments may lead to interesting color effects.

The surface treatment of the obtained granules with dry powders may or may not be done. Powders that will harden when in contact with moisture may also be applied. An example of such powder is fired gypsum that will harden upon contact with the moist surface of the granules and will increase their structural stability.

Another possibility to increase the stability of the granules comprises to coat these either with solutions of polymeric sodium silicate or plastic resin.

The oxides used for the production of the mentioned moist granules may be synthetic products, natural products or materials that contain such oxide as an industrial byproduct or waste product. Such a waste product that disposes of coloring properties, is for instance Red Sludge, a clay containing material that occurs during production of bauxite. Moisture content of Red Sludge varies according to the history of its deposit between 25 to 45%. As such this product can neither be manipulated nor metered for coloring purposes, since it turns into a solid lump by storage through its own weight. Therefore it does not possess the necessary ability to be poured or to flow and thus to be used for a defined mixing process. Upon drying hard agglomerates are formed due to the carbonates drying out of the solution. These render a dispersion into the primary aggregates due to a reduction of specific surface and therefore in yield economically very difficult. On the other hand, taking Red Sludge as a base material it is possible to obtain a large color spectrum, from orange yellow via ocker to red and a dark brown via the addition of other color components as powders.

The organic metal oxide, that has been treated to having a moisture content between 5 to 50% by weight as previously described is preferably used in form of its granules being shaped like little sausages, tablets, pellets, lumps, scales or other similar shapes.

FOOTNOTES - 10201

The powder that is potentially scattered onto the granule's surface functions as a separating agent between the individual granules and increases the solid's content at least at the surface of the granules, depending upon granular shape, the physical properties of metal oxide and the separating agent such that the mixture of granules and powder, even in big containers and / or under its own static pressure may continue to flow or to be poured.

Such a color preparation has the advantage that only a small fraction of the pigment needs to be dried and ground. Transport cost for the remainder of the water is significantly less as compared to liquid preparations and simple packing that resists moisture (plastic bags, containers made out of textile) is sufficient for transport and storage. Since color preparations in this form are much more easily dispersed into their primary grain size than aggregates resulting from normal powder milling of dried pigment, these are more easily transformed, where used, into their slurries with simple agitators. This shows by the fact, that slurries made from undried pigments do settle much less than slurries made from dried and ground pigment.

It has also been found that the sand and aggregates in a mix of said construction material show good dispersing properties; therefore the color preparation according to the invention may be added as is into said mix and dispersed with good results. This dissolution of the granules will be promoted by already present additives like dispersants, pore entraining agents, liquefiers and other.

Direct use of the moist granules is also possible for use with binders that do not tolerate water, if these granules are added to and mixed with the aggregates that are intensely mixed and then heated, for instance when used in asphalt, before the binder is added to it. By doing so, the moisture present in the granules will be dried timely and the granules will be ground like in a mill by the aggregates present. Another possible domain of use of these color preparations is with sulfur concrete.

500005130-110201

The invention will be further explained by the following examples.

Example 1: A cutter mill has a horizontally rotating disk of 0.5 mm thickness and cutting holes with a diameter of 6mm with a division of 25mm. Red Sludge with a water content of 30% is added into this mill. The material hereby is transported against a breaker and leaves the cutting mechanism without pressure being applied having the shape of little sausages being formed as semi cycles or a sickle. Below the cutter plate 20% by weight of a dried ground red iron oxide with a yellowish hue is thrown onto the granule's surface and mixed. Such color preparation is added to a concrete mix, before the water is added, in an amount between 3 to 10%. The concrete obtained shows the color of a fired clay tile.

Example 2: As described in example 1 iron oxide with a purity of 98% in its powder form is added and mixed below the cutter plate, said iron oxide being a product from the "Ruthner-process" when recycling the salt brine from the treatment of steel coils in steel mills. This mixture then is sieved via a 2 mm sieve. About 10% of the powder attaches to the granules in sausage shape as a separating agent. The remainder may be reused. This color preparation used in amounts from 0.5% upwards in the concrete mixer conveys to the concrete products a beige to clay colored hue.

Example 3: The color preparation according to example 2 is added into the aggregates of an asphalt mix in a heated drum as a partial or total substitute of the usually used filler ( 5 to 20% per total weight). The resulting asphalt coating is brown to reddish brown in color.

Example 4: the filter cake of an iron oxide yellow pigment with a well developed needle structure and a moisture content of 60% is granulated as in example 1, but by using 20% by weight of a fired quickly reacting gypsum.

500005138-110201

This material mixture is transported on a conveyor belt in a one layer thickness until most of the gypsum has reacted. The color preparation is added into the concrete mixer in amounts as indicated in example 1. The obtained concrete products are yellow.

Example 6: A mixture containing filter cake of iron oxide yellow pigment and a dispersing agent are dried to a water content of 20% and granulated thereafter. The concrete products obtained are yellow.

Example 7: A filter cake from the wet de-dusting unit of a LD Converter steel mill that contains approx. 75%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is ground via a hammer mill. There are obtained moist pourable sand like granules conveying a brown color to concrete.

90006138-110201

Color preparation, containing one or more coloring inorganic metal oxides for the mass coloring of construction materials like concrete, mortar, asphalt and similar, characterized by that it consists of pourable moist granular material made of the aforementioned metal oxides with a water content of 5 to 50 percent per weight of granular mass.

9